

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-301706

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C01B 17/22

C01B 33/00

H01M 6/18

H01M 10/40

(21)Application number : 08-115979

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 10.05.1996

(72)Inventor : FUJINO MAKOTO
IWAMOTO KAZUYA
TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO

(54) SOLID ELECTROLYTE AND FULLY SOLID LITHIUM CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid electrolyte having high ion conductivity consisting essentially of $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ by specifying the total percentage content of OH groups included in Li_2S and SiS_2 as the source material.

SOLUTION: The total percentage content of OH groups included in Li_2S and SiS_2 as the source material is controlled to $\leq 500\text{ppm}$, preferably $\leq 100\text{ppm}$. Namely, when the OH groups are included in Li_2S and SiS_2 , a part of S-Li bonds changes into O-Li bonds in the synthesis of a solid electrolyte. When the amt. of OH group in the source material increases, the proportion of O-Li bonds in the solid electrolyte also increases. Since the Coulomb force between $-\text{O}-$ and Li^+ is larger than the force between S^- and Li^+ , Li^+ which contributes to the ion conductivity of the solid electrolyte is firmly bonded to the glass skeleton and hardly diffused. Therefore, with a larger amt. of O-Li bonds, the ion conductivity of the solid electrolyte decreases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-301706

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 17/22			C 0 1 B 17/22	
33/00			33/00	
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	C
10/40			10/40	B
				Z
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-115979

(22) 出願日 平成8年(1996)5月10日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

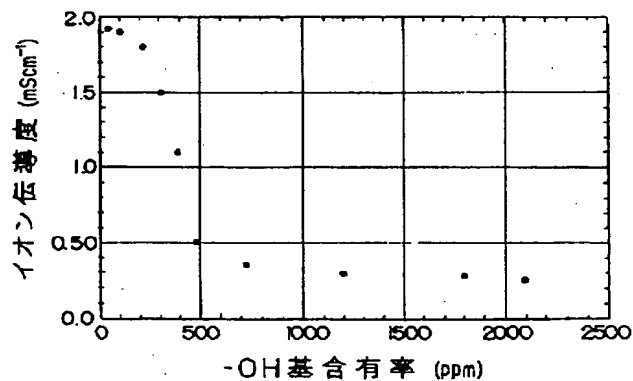
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質およびそれを用いた全固体リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導度を有する固体電解質を得るものである。

【解決手段】 主原料である硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率を500ppm以下のものを用いて固体電解質を合成する。このことにより、高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られ、この固体電解質を用いることにより充放電容量の大きい全固体リチウム電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化リチウム-硫化珪素を主体とする固体電解質において、主原料である硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率が500ppm以下であることを特徴とする固体電解質。

【請求項2】 正極と負極と固体電解質により構成される全固体リチウム電池において、固体電解質は硫化リチウム-硫化珪素を主体としてなり、主原料として硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率が500ppm以下のものを用いたことを特徴とする全固体リチウム電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオン伝導性固体電解質およびそれを用いた全固体リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やポータブルコンピューターなどに代表されるポータブル電子機器は小型・軽量化および高機能化へと急速な進歩を遂げている。これらポータブル電子機器の進歩に伴い、その駆動用電源である電池に対しても高エネルギー密度化への要望が高まっており、その中でも特にリチウム二次電池は高エネルギー密度化が最も期待される電池として、各方面で盛んに研究開発が行われている。

【0003】 一方、現在商品化されているリチウム二次電池には電解液として有機溶媒が用いられている。このため、リチウム二次電池の高エネルギー密度化により、高い内部エネルギーと可燃性物質（有機溶媒等）が共存することから安全性に対する関心が高まってきている。特にこれらポータブル電子機器は携帯して使用するため、安全性の確保はリチウム二次電池が抱える特に重要な問題の一つとなっている。

【0004】 電池の信頼性および安全性を確保するための解決策の一つは、電解液に替えて固体電解質を用いる方法である。固体電解質を用いた全固体電池は、不燃性電池材料のみより構成することが可能であり、高い安全性を有した電池とすることができる。リチウムイオン伝導性固体電解質としては、ヨウ化物、窒化物、酸化物、硫化物等が研究されてきたが、その中でも、硫化リチウム-硫化珪素を主体としてなる固体電解質ガラスは、 10^{-3}S/cm をこえる高いイオン伝導度と広い電位窓を有しており、全固体リチウム二次電池への応用が有望視されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、その固体電解質の原材料である硫化リチウムおよび硫化珪素は水分等と反応しやすく不安定な物質である。そのため、原材料の合成条件や保存条件の違いにより原材料の物性は変化しやすく、その結果、合成した固体電解質のイオン伝導

度は、用いた原材料により大きく変化するという課題があった。

【0006】 本発明は、以上の課題を解決し、高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性固体電解質、およびこの固体電解質を用いた全固体リチウム電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、本発明では固体電解質の主原料として、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率が500ppm以下のものを用いた固体電解質である。このことにより高いイオン伝導度を示す固体電解質が得られる。

【0008】 また、前記固体電解質を用いて全固体リチウム電池を構成するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明は、硫化リチウム-硫化珪素を主体としてなる固体電解質の主原料として、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率が500ppm以下であるものを用いた固体電解質である。

【0010】 硫化リチウムおよび硫化珪素を主体としてなる固体電解質の合成主原材料である硫化リチウムおよび硫化珪素に-OH基が含まれると、固体電解質の合成を行うことにより、-SLi結合の一部が-OLi結合となる。つまり固体電解質合成主原材料の-OH基含有量が増加すると、固体電解質中の-OLi結合の比率も増加する。-O⁻とLi⁺間のクーロン力は-S⁻とLi⁺間のものよりも強いいため、固体電解質のイオン伝導に寄与するLi⁺はガラス骨格に強く束縛されることになり拡散し難くなる。その結果、このような-OLi結合の増加に伴い、固体電解質のイオン伝導度は低下する。

【0011】 -OH基含有率を固体電解質主原材料総量に含まれる-OH基の重量分率で表すと、-OH基の合計の含有率が500ppm以下の硫化リチウムと硫化珪素を主原料に用いて合成した固体電解質では、上記の-OLi結合によるイオン伝導度低下は小さく、高いイオン伝導度を示すものが得られる。

【0012】 またさらに、-OH基の合計の含有率が100ppm以下の硫化リチウムおよび硫化珪素を主原料に用いて合成した固体電解質では、上記の-OLi結合によるイオン伝導度低下の影響はほとんど認められず、さらに高いイオン伝導度が安定して得られ、特に好ましい。

【0013】**【実施例】**

（実施例1） 本実施例においては、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる-OH基の合計の含有率が様々なものを用いて、 $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ の組成式をもつ固体電解質を合成し、そのイオン伝導度を測定し、

イオン伝導度の硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率に対する依存性を調べた。

【0014】固体電解質は以下の方法で合成した。まず、硫化リチウムおよび硫化珪素を所定量秤量し、乳鉢で充分混合した。混合物を坩堝にいれ、950℃で熔融し、融液を双ローラーにより超急冷し、固体電解質を得た。

【0015】このようにして得た固体電解質のイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した結果を図1に示す。

【0016】図1の結果から、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基含有率が500ppm以上のものを主原料として固体電解質を合成した場合、低いイオン伝導度を示すものしか得られないのに対し、—OH基含有率が500ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、—OH基含有率の減少に伴うイオン伝導度の顕著な向上が認められた。また、—OH基含有率が100ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、イオン伝導度はほぼ一定の値を示し、高いイオン伝導度を有する固体電解質が安定して得られることがわかった。

【0017】（実施例2）本実施例においては、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率が様々なものを用いて、 $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{B}_2\text{S}_3$ の組成式をもつ固体電解質を合成し、そのイオン伝導度を測定し、イオン伝導度の硫化リチウムおよび硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率に対する依存性を調べた。

【0018】固体電解質の合成は、硫化リチウム、硫化珪素および三硫化二ホウ素を所定量秤量する以外は実施例1と同様の方法で行った。このようにして得た固体電解質のイオン伝導度を測定した結果を図2に示す。

【0019】以上の結果から、本発明によると、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基含有率が500ppm以上のものを主原料として固体電解質を合成した場合、低いイオン伝導度を示すものしか得られないのに対し、—OH基含有率が500ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、—OH基含有率の減少に伴うイオン伝導度の顕著な向上が認められた。また、—OH基含有率が100ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、イオン伝導度はほぼ一定の値を示し、高いイオン伝導度を有する固体電解質が安定して得られることがわかった。

【0020】（実施例3）本実施例においては、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率が様々なものを用いて、 $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ の組成式をもつ固体電解質を合成し、そのイオン伝導度を測定し、イオン伝導度の硫化リチウムおよび硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率に対する依存性を調べた。

【0021】固体電解質の合成は、硫化リチウム、硫化珪素およびリン酸リチウムを所定量秤量する以外は実施例1と同様の方法で行った。このようにして得た固体電解質のイオン伝導度を測定した結果を図2に示す。

【0022】以上の結果から、本発明によると、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基含有率が500ppm以上のものを主原料として固体電解質を合成した場合、低いイオン伝導度を示すものしか得られないのに対し、—OH基含有率が500ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、—OH基含有率の減少に伴うイオン伝導度の顕著な向上が認められた。また、—OH基含有率が100ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、イオン伝導度はほぼ一定の値を示し、高いイオン伝導度を有する固体電解質が安定して得られることがわかった。

【0023】（実施例4）本実施例においては、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率が様々なものを用いて、 $0.50\text{Li}_2\text{S}-0.50\text{SiS}_2$ の組成式をもつ固体電解質を合成し、そのイオン伝導度を測定し、イオン伝導度の硫化リチウムおよび硫化珪素に含まれる—OH基の合計の含有率に対する依存性を調べた。

【0024】固体電解質は、硫化リチウムと硫化珪素の混合比を変えた以外は実施例1と同様の方法で合成した。このようにして得た固体電解質のイオン伝導度を測定した結果を図4に示す。

【0025】以上の結果から、本発明によると、硫化リチウムと硫化珪素に含まれる—OH基含有率が500ppm以上のものを主原料として固体電解質を合成した場合、低いイオン伝導度を示すものしか得られないのに対し、—OH基含有率が500ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、—OH基含有率の減少に伴うイオン伝導度の顕著な向上が認められた。また、—OH基含有率が100ppm以下のものを主原料として合成した固体電解質では、イオン伝導度はほぼ一定の値を示し、高いイオン伝導度を有する固体電解質が安定して得られることがわかった。

【0026】（実施例5）本実施例においては、実施例1で得られた $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ の組成式を持つ固体電解質のうち、—OH基含有率が1800ppm、500ppmおよび100ppmの原料より合成された固体電解質を用いてコイン型全固体リチウム二次電池を作製し、その特性を評価した。

【0027】図5にコイン型電池の構造断面図を示す。1は正極であり、コバルト酸リチウムと固体電解質を混合した正極合剤を円盤状（直径15.5mm）に加圧成型し、これにメッシュ状のSUSを円盤状（直径15.5mm）に打ち抜き、正極集電体として圧着したものである。2は固体電解質であり、正極と同様に円盤状（直径15.5mm）に加圧成型したものである。3は負極

であり、インジウム箔を円盤状（直径15.5mm）に加工したものである。4および5は電槽、6はガスケットである。

【0028】試作したコイン型電池を $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の低電流で充放電を行った。上限電圧は3.80V、下限電圧は2.70Vとした。測定の結果を図6に示す。

【0029】図6より、 $-\text{OH}$ 基含有率が1200ppmの原材料より合成された固体電解質を用いたコイン型電池では、充放電容量が9.1mAhであるのに対し、500ppmものでは、10mAhと10%程度の容量増加が認められた。また、100ppmの原材料より合成された固体電解質を用いたコイン型電池では、内部抵抗の低下が認められ、充放電容量は13.8mAhと1200ppmのものと比較すると約50%の容量増加が認められた。

【0030】本発明により、 $-\text{OH}$ 基含有量が500ppmの原材料より合成された固体電解質を用いた全固体リチウム電池では、充放電容量の増加が認められた。また、 $-\text{OH}$ 基含有率が100ppmの原材料より合成された固体電解質を用いた全固体リチウム電池では、抵抗の低下が認められ、充放電容量はさらに増加することがわかった。

【0031】なお、本発明の実施例においては、硫化リチウムおよび硫化珪素を主原料に用いた固体電解質として、 $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 、 $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ あるいは $0.50\text{Li}_2\text{S}-0.50\text{SiS}_2$ のものについて説明を行ったが、その他実施例では説明しなかった組成比のもの、あるいは B_2S_3 、 Li_3PO_4 に代えて、 P_2S_5 、 Al_2S_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2O または LiBO_2 などを用いたもの、さらには固体電解質合成法における急冷法として、実施例で説明した双ローラー法のほか液体窒素急冷法、単ローラー法を用いた場合も同様の結果が得られ、本発明はこれら実施例に挙げたものだけに限定されるものではない。

【0032】また、本実施例において、正極活物質として LiCoO_2 を用いて説明を行ったが、その他 LiNiO_2 、 MnO_2 など実施例で説明を行わなかったものに

についても同様の効果が得られ、本発明はこれら実施例に挙げた化合物のみに限定されるものではない。

【0033】また、本実施例において、負極活物質としてインジウム箔を用いて説明を行ったが、その他カーボン、リチウムなど実施例で説明しなかったものについても同様の効果が得られ、本発明はこれら実施例に挙げた化合物のみに限定されるものではない。

【0034】

【発明の効果】以上のように、本発明により硫化リチウムと硫化珪素に含まれる $-\text{OH}$ 基の合計の含有率が500ppm以下のものを主原料とすることで高いイオン伝導度を有する固体電解質を得ることができた。

【0035】さらに、 $-\text{OH}$ 基含有率が100ppm以下のものを主原料とすることでさらに高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られた。

【0036】また、これらの結果得られた固体電解質を用いて全固体リチウム電池を構成することで、充放電容量を増加することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $-\text{OH}$ 基含有率に対する $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 固体電解質のイオン伝導度を示す図

【図2】 $-\text{OH}$ 基含有率に対する $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{B}_2\text{S}_3$ 固体電解質のイオン伝導度を示す図

【図3】 $-\text{OH}$ 基含有率に対する $0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2-0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 固体電解質のイオン伝導度を示す図

【図4】 $-\text{OH}$ 基含有率に対する $0.50\text{Li}_2\text{S}-0.50\text{SiS}_2$ 固体電解質のイオン伝導度を示す図

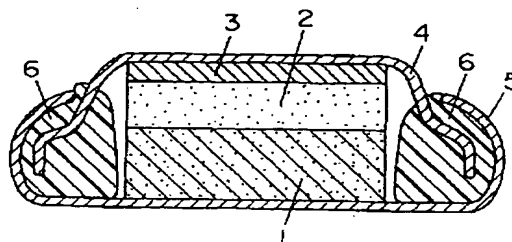
【図5】本発明のコイン型全固体リチウム二次電池の構造断面図

【図6】固体電解質原材料の $-\text{OH}$ 基含有率による全固体リチウム電池の充放電容量の変化を示す図

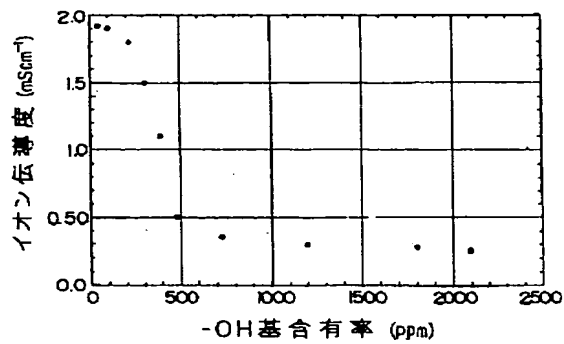
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質
- 3 負極
- 4 電槽
- 5 電槽
- 6 ガスケット

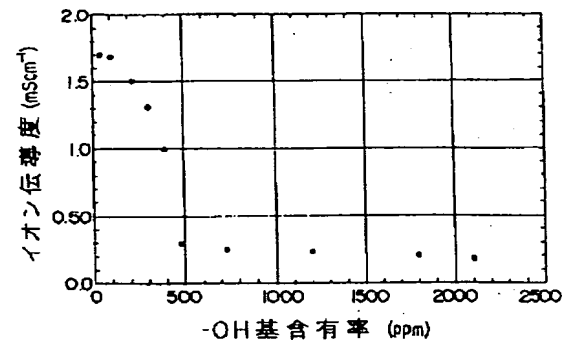
【図5】



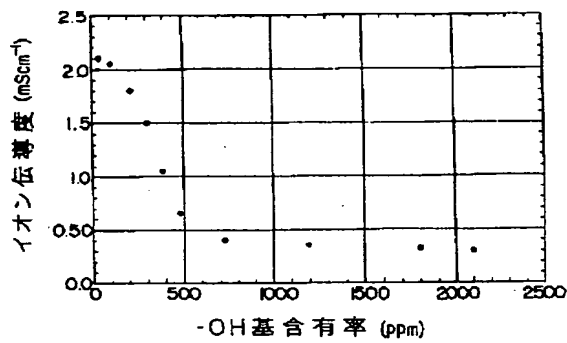
【図1】



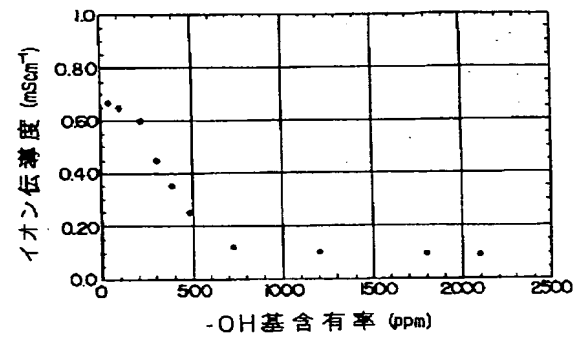
【図2】



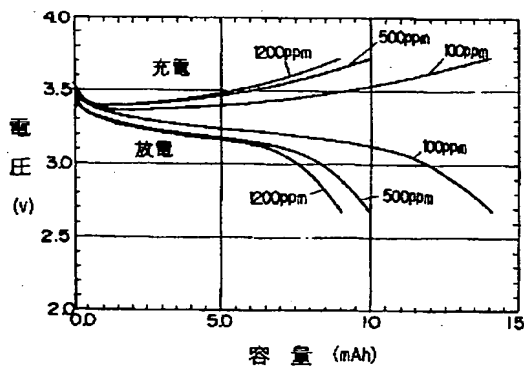
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内